

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 730 242**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **95 01454**
⑤① Int Cl^e : C 08 L 53/02, 25/08, C 08 J 3/24(C 08 L 53/02, 23:12,
23:16)

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 08.02.95. ③① Priorité :	⑦① Demandeur(s) : SOCIETE INDUSTRIELLE DES ETS L A CHAIGNAUD — FR.
④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : 09.08.96 Bulletin 96/32.	⑦② Inventeur(s) : GRANES MICHEL.
⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : <i>Se reporter à la fin du présent fascicule.</i>	⑦③ Titulaire(s) :
⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :	⑦④ Mandataire : CABINET LAVOIX.

⑤④ **COMPOSITION THERMOPLASTIQUE ET PROCEDE DE PREPARATION.**

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition thermoplasti-
que présentant une excellente résistance à la déformation
à température élevée, caractérisée en ce qu'elle est prépa-
rée par réticulation dynamique partielle d'un mélange ho-
mogène comprenant (a) un copolymère séquencé styrène-
butadiène-styrène (SBS) ou un copolymère styrène-
éthylène-butylène-styrène (SEBS) et (b) un ou plusieurs
polymères choisis parmi les homopolymères oléfiniques,
les homopolymères oléfiniques modifiés, les copolymères
à base d'oléfines, les polychloroprènes, les polyacryliques,
les copolymères butadiène-acrylonitrile et leurs dérivés, la-
dite réticulation étant réalisée en présence d'un ou plu-
sieurs agents de réticulation.

FR 2 730 242 - A1



L'invention a pour objet des compositions de polymères à base de copolymères séquencés styrène-butadiène-styrène (SBS) ou styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS) qui en plus des propriétés thermoplastiques propres aux copolymères SBS et SEBS, présentent une
5 excellente résistance à la déformation à température élevée. Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé pour la préparation de telles compositions.

10 Les élastomères thermoplastiques sont connus depuis 1960. Ils possèdent beaucoup des propriétés des caoutchoucs, notamment leur mollesse, leur flexibilité et leur résilience, mais contrairement aux caoutchoucs, il est possible de les mettre en oeuvre en tant que
15 matériau thermoplastique. Chez les élastomères thermoplastiques la transition du matériau à l'état fondu au matériau caoutchouteux solide est rapide et réversible et a lieu suite à un simple refroidissement. Comme
20 exemples de tels élastomères thermoplastiques, on peut citer les copolymères séquencés styrène-isoprène-styrène (SIS), les copolymères séquencés styrène-butadiène-styrène (SBS), les copolymères séquencés styrènes-éthylène-butylène-styrène (SEBS), certains polyuréthanes, certains polyesters et même certains polyamides.

25 Les SBS et SEBS se sont plus particulièrement répandus dans l'industrie où ils conviennent à de nombreuses applications. On les utilise notamment dans la confection de chaussures, la préparation d'éléments

pour automobiles, la fabrication de câbles, la mise en oeuvre de pièces techniques et médicales aussi que dans l'industrie du bâtiment.

Toutefois, ces copolymères sont rarement
5 employés seuls mais généralement en mélange avec des charges, plastifiants, antioxydants, stabilisants anti UV, agents de mise en oeuvre, etc... et surtout en association avec d'autres polymères ou copolymères destinés à en améliorer ou en modifier les propriétés.

10 Ces derniers sont le plus souvent des homopolymères oléfiniques, tels que les polypropylènes ou les polyéthylènes basse densité, des homopolymères oléfiniques modifiés, tels que les polyéthylènes chlorés ou les polyéthylènes chlorosulfonés, des copolymères à
15 base de polyoléfines, tels que les copolymères éthylène-propylène ou bien des polymères ou copolymères plus spécifiques du type des polyacryliques, des copolymères butadiène-acrylonitrile ou des polychloroprènes.

L'addition de polypropylène ou de polyéthylène basse densité permet notamment d'améliorer les
20 caractéristiques de dureté et de fluage des compositions de polymères résultantes. Ces mêmes polymères oléfiniques assurent une augmentation des propriétés mécaniques telles que la résistance à la rupture, la résistance au déchirement et la résistance à l'abrasion. Parallèlement,
25 on peut observer une meilleure résistance aux solvants de la composition. Ce dernier résultat peut également être obtenu par ajout de polyéthylènes chlorés. De la même façon, suite à l'incorporation de polyacryliques,
30 de copolymères butadiène-acrylonitrile, de polyéthylènes

chlorés, de polyéthylènes chlorosulfonés, de copolymères butadiène-acrylonitrile et de polychloroprènes, la résistance aux huiles des compositions résultantes se trouve augmentée.

5 Enfin de façon générale, l'addition d'homopolymères oléfiniques éventuellement modifiés, de copolymères à base de polyoléfines ou bien de polyacryliques, de copolymères butadiène-acrylonitrile ou de polychloroprènes s'accompagne d'une amélioration de la
10 résistance à l'ozone et aux intempéries, surtout dans le cas de compositions de polymères à base de SBS.

 Enfin comme autre avantage, on signalera la diminution du prix de revient des compositions ainsi préparées.

15 L'utilisation des SBS et SEBS est néanmoins limitée en raison de leur faible résistance à la déformation à haute température. Loin de pallier cet inconvénient, la préparation de compositions de polymères par addition aux SBS ou SEBS, d'homopolymères ou copolymères
20 variés, du type de ceux mentionnés ci-dessus, a pour effet de réduire les caractéristiques de résistance à la déformation du matériau thermoplastique.

 La présente invention vise donc à fournir des compositions de polymères à base de SBS ou de SEBS
25 présentant à la fois les propriétés d'un matériau thermoplastique mais également une excellente résistance à la déformation à température élevée.

 Plus précisément, l'invention concerne une composition thermoplastique présentant une excellente
30 résistance à la déformation à température élevée,

caractérisée en ce qu'elle est préparée par réticulation dynamique partielle d'un mélange homogène comprenant (a) un copolymère séquencé styrène-butadiène-styrène (SBS) ou un copolymère styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS) et (b) un ou plusieurs polymères choisis parmi les homopolymères oléfiniques, les homopolymères oléfiniques modifiés, les copolymères à base d'oléfines, les polychloroprènes, les polyacryliques, les copolymères butadiène-acrylonitrile et leurs dérivés, ladite réticulation étant réalisée en présence d'un ou plusieurs agents de réticulation.

La nature des copolymères séquencés SBS et SEBS utilisés comme constituant (a) n'est pas essentielle selon l'invention. On pourra utiliser par exemple des SBS à structure étoilée et des SEBS linéaires. Selon les propriétés souhaitées de la composition résultante, on sélectionnera un SBS ou SEBS à haut ou bas poids moléculaire, étant entendu que la viscosité à l'état fondu de ces composés croît avec leur poids moléculaire. On utilisera par exemple des SEBS ou SBS ayant une masse molaire comprise entre 40 000 et 350 000 de préférence entre 50 000 et 300 000. Les SBS et SEBS sont des produits commerciaux qu'il est facile de se procurer. Quoiqu'il en soit, la synthèse de tels copolymères séquencés est possible par polymérisation séquencée ou polymérisation ionique.

Par homopolymères oléfiniques, on entend à la fois les homopolymères de monooléfines et les homopolymères d'oléfines polyinsaturées tels que les diènes.

Les homopolymères oléfiniques préférés sont

ceux couramment utilisés dans la technique en association avec les SBS ou SEBS, comme par exemple les polyméthylpentènes, les homopolypropylènes, les polyéthylènes haute et basse densité, les polybutènes et les polyisobutylènes.

Les homopolymères oléfiniques modifiés sont obtenus simplement à partir des homopolymères oléfiniques définis précédemment par des réactions d'halogénéation, de sulfonation, d'halogénosulfonation, d'oxydation, d'époxydation ou toute autre réaction connue dans la technique et susceptible de modifier quelque peu les propriétés physico-chimiques des homopolymères oléfiniques dont ils dérivent. De préférence, on aura recours à des réactions de chloration ou de chlorosulfonation. Ainsi, comme homopolymères oléfiniques modifiés, on choisira avantageusement les polyéthylènes chlorés et chlorosulfonés.

En guise de constituant (b), il est également possible de sélectionner un ou plusieurs copolymères à base d'oléfines, celles-ci pouvant être mono- ou polyinsaturées. Par ailleurs, on pourra choisir indifféremment un copolymère de type séquencé, alterné ou statistique. A titre d'illustration, on mentionnera les copolymères du propylène et notamment les copolymères éthylène-propylène et les copolymères éthylène-propylène-diène monomère, les copolymères éthylène-acrylate de butyle, les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères éthylène acrylate de méthyle, les copolymères éthylène-acétate de vinyle, les copolymères isoprène-isobutylène, les copolymères isoprène-isobutylène chlorés et les

copolymères isoprène-isobutylène bromés.

Selon l'invention, les compositions de polymères à base de SBS ou SEBS sont caractérisées par leur procédé d'obtention.

5 Le procédé utilisé pour la préparation de ces compositions de polymères est de fait un autre objet de l'invention.

10 Ce procédé met en jeu la réticulation dynamique partielle d'un mélange homogène comprenant à la fois le constituant (a) et le constituant (b).

Dans ce mélange, un rapport massique du constituant (b) au constituant (a) compris entre 55/45 et 75/25, notamment entre 60/40 et 70/30 est particulièrement indiqué.

15 Pour une description détaillée du processus de réticulation dynamique partielle, on se rapportera avantageusement au brevet US 3 037 954 au nom de A.M. Gessler et al.

20 Selon un mode de réalisation préféré, l'homogénéisation du mélange est effectuée à chaud par malaxage. La température à laquelle doit être chauffée le mélange dépend de la nature respective des constituants (a) et (b) ainsi que du mode de malaxage. Elle sera néanmoins facilement déterminée par l'homme du
25 métier.

Le malaxage proprement dit peut être réalisé avec le matériel couramment utilisé pour le mélangeage des mélanges d'élastomères thermoplastiques, en général des mélangeurs internes (procédé discontinu) ou des
30 appareils continus genre mélangeur continu Farrel, Buss

Ko Kneader ou mieux encore au moyen d'une extrudeuse à double vis, ces mélangeurs étant équipés à la sortie d'un dispositif permettant la granulation du mélange. Un modèle d'extrudeuse, particulièrement adapté est défini
5 par une longueur de vis supérieure à 25 fois son diamètre. Suivant le type d'extrudeuse dont on disposera, il conviendra ou non de préparer un prémélange par dosage et mixage préalables des différents ingrédients avant leur introduction dans la trémie du mélangeur continu.
10 On parle dans ce cas de dosage volumétrique des ingrédients.

Il est clair que lorsque l'extrudeuse est munie pour son alimentation d'un dosage automatique pour les différents polymères, charges et additifs autres que
15 les plastifiants, la préparation du prémélange est inutile. Dans ce cas, les différents constituants sont directement injectés dans le fourreau du mélangeur au moyen d'une pompe doseuse, ceci après préchauffage de l'ensemble. On parle alors de dosage gravimétrique des
20 constituants.

A titre indicatif lorsque le malaxage a lieu dans un mélangeur interne, les différents polymères (a) et (b) sont introduits dans le mélangeur interne préalablement chauffé à une température comprise entre 100°C et
25 150°C. De façon à obtenir un mélange homogène, il est généralement nécessaire de monter ensuite en température, par exemple entre 130 et 200°C, de préférence entre 150 et 160°C.

Alors que dans le cas de mélangeurs travaillant en continu et notamment dans le cas d'extrudeuses
30

à double vis, le préchauffage a généralement lieu à une température comprise entre 80 et 120°C, l'homogénéisation proprement dite étant réalisée à une température supérieure, comprise entre 150 et 220°C.

5 L'opération de réticulation dynamique partielle n'est possible qu'en présence d'agents de réticulation appropriés. Cette réticulation a lieu soit par réaction de radicaux libres sur les chaînes saturées, auquel cas il conviendra d'utiliser en tant qu'agents de
10 réticulation, des peroxydes organiques, soit par saturation des doubles liaisons existantes dans la chaîne, auquel cas on opérera en présence de soufre, de donneurs de soufre et d'accélérateurs, soit par action de résines actives, telles que les résines formophénoliques, soit
15 par action de quinones et dérivés, ou bien par action de composés azoïques.

Comme exemples de peroxydes organiques, on peut citer le diacétyl peroxyde, le dibenzoylperoxyde, le bis-2,4-dichlorobenzoylperoxyde, le peroxyde de di-
20 tert.-butyle, le peroxyde de dicumyle, le 2,5-bis-(tert.-butyl-péroxy)-2,5-diméthylhexane, le 2,5-bis-(tert-butyl-péroxy)-2,5-diméthylhexyne-3, le 4,4,4',4'-tétra-(tert.-butylpéroxy)-2,2-dicyclohexylpropane, le 1,4-bis-(tert.-butylpéroxy isopropyl)benzène, le 1,1-bis-(tert-butylpé-
25 zoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le peroxyde de lauroyle, l'hydropéroxyde de butyle, le peroxyde de cyclohexanone, le peroxyde d'acide succinique, le 1,3-bis-(tert.-butylpéroxyisopropyl)benzène, le péracétate de tert.butyle et le peroxyisopropylcarbonate de tert.-butyle.

30 Par donneur de soufre, on entend selon

l'invention tout composé capable de libérer du soufre actif par dissociation thermique, tel que le disulfure de tétraméthylthiurame.

Comme agent de réticulation contenant du soufre et un accélérateur de réticulation, on peut utiliser un thiazole, tel que le 2-mercaptobenzothiazole, le sulfure de 2-benzothiazolyl-N,N-diéthylthiocarbamyle et le 2,2'-dithiobis(benzothiazole), une guanidine, telle que la diphénylguanidine, un sel d'acide dithiocarbamique, tel que le dithiocarbamate de zinc ou un thiurame.

En vue d'effectuer la réticulation de façon dynamique, l'agent de réticulation est ajouté au mélange comprenant les constituants (a) et (b), alors que celui-ci est homogénéisé au niveau du mélangeur (interne ou continu), c'est-à-dire que l'agent de réticulation est introduit au sein du mélangeur. Dans le cas particulier où on utilise une extrudeuse à double vis, la machine doit être pourvue d'un dispositif d'incorporation latérale de charges dans le fourreau de la machine par lequel on introduira le ou les agents de réticulation.

Dans le cas d'agents de réticulation liquides, on peut aussi, si on ne dispose pas d'une telle installation, utiliser un des points d'injection d'huile mais à condition que celui-ci se trouve bien au niveau de la section de mélange où il convient d'introduire ces agents de réticulation. Celle-ci se situe généralement après la première section de mélangeage, soit par exemple pour une extrudeuse dont la longueur de vis égale 25 fois le diamètre de vis, à une distance de la trémie d'alimentation d'environ 10 fois le diamètre de vis.

Il convient bien entendu d'ajuster le débit de la machine et les températures des différentes zones de telle sorte qu'après cette première section de mélangeage, on se trouve bien dans la phase fondue des
5 différents polymères et de telle sorte qu'au cours du mélangeage et du transport dans les sections suivantes on aboutisse à une réticulation partielle du mélange.

Selon l'invention il est essentiel en effet de ne réticuler qu'une partie des phases sensibles à la
10 réticulation contenues dans ledit mélange. La nature des phases en question dépend notamment de l'agent de réticulation sélectionné. Lorsque celui-ci est un peroxyde, elles seront constituées par exemple des polyéthylènes haute et basse densité du mélange, de
15 copolymères éthylène-acrylate de butyle, de copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, de copolymères éthylène-acrylate de méthyle, de polyéthylènes chlorés ou chloro-sulfonés, de copolymères éthylène-propylène, de copolymères
20 éthylène-propylène-diène monomère, de copolymères éthylène-acétate de vinyle, de copolymères isoprène-isobutylène, de copolymères isoprène-isobutylène chlorés, de copolymères isoprène-isobutylène bromés, de polyacryliques, de copolymères butadiène-acrylonitrile ou bien de polychloroprènes.

25 Lorsque l'agent de réticulation est le soufre ou un donneur de soufre, les phases sensibles à la réticulation comprennent principalement les copolymères isoprène-isobutylène chlorés, les copolymères isoprène-isobutylène bromés, les copolymères isoprène-isobutylène,
30 les copolymères éthylène-propylène-diène monomère, les

polyéthylènes chlorosulfonés, les copolymères butadiène-acrylonitrile et les polychloroprènes.

De façon à surveiller l'avancement de la réaction de réticulation, l'homme du métier pourra, à partir d'un échantillon de la composition de polymères, procéder simplement à une mesure du degré de réticulation.

Pour ce faire, l'homme du métier dispose des nombreuses méthodes généralement employées dans la technique.

La plus courante consiste à évaluer le taux de gel ou insoluble de la composition de polymères suite à son immersion dans un solvant, tel que le cyclohexane à 22/23°C pendant 48 heures. A l'issue de ce traitement, et après évaporation du solvant, la partie insoluble correspond à la phase réticulée de la composition de polymères.

Pour une juste évaluation de la phase réticulée, il est nécessaire toutefois de réaliser une mesure identique à partir du mélange avant réticulation, afin de détecter la présence éventuelle de gel dans le mélange initial. Il va sans dire que cette seconde mesure doit être réalisée dans les mêmes conditions de solvant, de température et de temps que la première. La différence entre le premier insoluble obtenu et l'insoluble résultant de la mesure effectuée à partir du mélange non réticulé, conduit au pourcentage de phase réticulée.

Les paramètres permettant de contrôler le degré de réticulation sont la quantité ajoutée d'agent de réticulation, la température de réticulation et le

temps de réticulation. Selon un mode préféré de réalisation, on jouera principalement sur la quantité utilisée d'agent de réticulation.

La détermination de ces paramètres dépend de
5 la nature des constituants en présence (polymères, additifs, système de réticulation) des conditions de malaxage (type de mélangeur - coefficient de remplissage - vitesse des rotors - etc...) et du degré de réticulation désiré.

10 Des essais préliminaires à partir d'échantillons permettent à l'homme du métier de fixer rapidement les conditions opératoires idéales.

A l'issue de l'étape de réticulation dynamique, la phase non réticulée du mélange à base de SBS
15 ou SEBS représentera avantageusement de 10% à 80%, mieux encore de 10 à 70% de la composition de polymère. On préfère néanmoins que la phase non réticulée dudit mélange constitue 15 à 30% de la composition de polymères lorsque celle-ci est à base de SBS, et 30 à 60% lorsque
20 la composition de polymère comprend du SEBS.

Dans ces conditions, en effet on constate une amélioration importante de la résistance à la déformation à température élevée, sans dégradation des propriétés thermoplastiques de la composition résultante, laquelle
25 peut être mise en oeuvre par les procédés conventionnels propres aux matières plastiques.

En vue de déterminer les conditions opératoires conduisant au meilleur compromis entre propriétés thermoplastiques et tenue à la température, l'homme du
30 métier pourra contrôler l'évolution des caractéristiques

de résistance à la déformation par mesure de la déformation rémanente à la compression à une température supérieure à 70°C. Cette mesure pourra être réalisée de façon tout à fait conventionnelle selon la norme AFNOR
5 NFT 46011. Préféablement, celle-ci sera inférieure à 50%.

A titre d'exemple et dans le cas où le constituant (b) du mélange est choisi parmi les homopolypropylènes, les copolymères éthylène-propylène-diène
10 monomère et les polyéthylènes, on utilisera de 0,2 à 1 partie en poids de peroxydes, en tant qu'agent de réticulation, pour 100 parties en poids du mélange constitué des composants (a) et (b), notamment de 0,6 à 0,8 partie
en poids. Dans ce cas précis, la température sera
15 maintenue entre 150 et 250°C, notamment entre 180 et 250°C, pour un temps de réticulation compris entre 1 et 10 minutes, notamment entre 2 et 8 mn, mieux encore entre 2 et 5 mn.

Plus généralement, le temps de réticulation
20 est compris entre 1 et 20 minutes, préféablement entre 2 et 12 minutes.

Il est d'autre part possible de réaliser l'opération de réticulation en phase distincte, c'est-à-dire en deux temps. Dans un premier temps un mélange des
25 constituants (a) et (b) éventuellement additionné d'additifs variés est préparé. Ce mélange qui ne contient aucun agent de réticulation peut être stocké avant de procéder dans une deuxième étape à la réticulation
proprement dite, laquelle est déclenchée par incorporation
30 tion dans le mélange d'agents de réticulation. Dans ce

cas les conditions de réticulation (température à atteindre et temps de maintien à cette température) restent identiques à celles qui ont été définies pour le même mélange réalisé en une seule phase.

5 Lorsqu'on utilise une extrudeuse à double vis, la première phase consiste à mélanger les différents polymères. Dans la deuxième phase, on reprend le mélange réalisé en première phase en ajoutant les agents de réticulation dès la trémie d'alimentation.

10 Cette technique, plus onéreuse que la précédente, présente toutefois l'avantage de permettre une réticulation plus longue et plus précise que celle obtenue par le procédé en une seule phase. Elle s'avère nécessaire en particulier lorsque le système de
15 réticulation choisi nécessite pour sa réaction une durée plus importante que ne le permet le procédé en une seule phase.

 La composition de l'invention peut comprendre en plus des copolymères séquencés de type (a) et (b), des
20 additifs variés, tels que des stabilisants, des stabilisants anti-UV, des agents adhésifs, des agents dispersants, des plastifiants, des cires, des fibres discontinues, des accélérateurs, des pigments, des retardateurs de combustion, des inhibiteurs de grillage, des lubri-
25 fiantes, des huiles, des agents gonflants et plus généralement des charges, des agents de mise en oeuvre et des agents de protection.

 On peut utiliser comme charge, du noir de carbone et diverses charges blanches, telles que la
30 silice, le talc, l'argile, le carbonate de calcium, le

carbonate de magnésium et similaires.

Des exemples d'agent dispersant sont des sels métalliques ou des amides d'acide gras supérieurs.

5 Dans le cas où l'on souhaite ajouter des plastifiants, on pourra utiliser des dérivés de l'acide phtalique, des dérivés de l'acide adipique et des polyéther-esters.

10 Les huiles sont utiles en ce qu'elles facilitent la mise en oeuvre de la composition résultante. Elles permettent également d'améliorer la stabilité à la chaleur. On pourra utiliser notamment des huiles lubrifiantes, des huiles de mise en oeuvre et l'huile de ricin.

15 En tant qu'antioxydant, on peut citer les phénols et amines aromatiques secondaires, tels que la phényl-bétanaphthylamine, la N,N'-dibétanaphthyl-p-phénylène diamine, l'aldol-alpha-naphthylamine, la 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoléine, l'éther d'hydroquinone monobenzylque, l'aldol alphanaphthylamine, la N-phényl-20 N'-cyclohexyl-p-phénylènediamine, le 2,6-di-tert.-butyl-4-méthyl-phénol, et le (2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-tert-butylphénol)).

La quantité d'additifs ajoutée dépend des propriétés que l'on veut impartir finalement au polymère. 25 Celle-ci n'est nullement déterminante pour l'invention.

L'incorporation des additifs a généralement lieu avant l'étape de réticulation, lors de l'homogénéisation du mélange des constituants (a) et (b). Lorsque l'opération de réticulation est réalisée en phases 30 distinctes dans une extrudeuse à double vis, les additifs

sont introduits dans la composition lors de la première phase.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois limiter la portée de celle-ci.

5 Dans ces exemples, les compositions de polymères ont été préparées dans une extrudeuse à double vis, caractérisée par un diamètre de 150 mm et une longueur de 25 fois le diamètre (25D). L'extrudeuse utilisée comporte 10 zones de chauffage, le débit et le
10 profil de températures étant ajustés comme suit :

1) débit : 300 kg/heure soit :

- temps total de passage de la matière: 5 mn;

- temps de réticulation: 3 mn étant donné

que l'agent de réticulation est introduit à 10 D soit 2
15 mn après le départ de la matière;

2) profil des températures (10 zones de la
trémie d'alimentation à la filière : à noter que la pre-
mière section de mélangeage à la suite de laquelle les
agents de réticulation sont introduits comporte quatre
20 zones de chauffe : les 4 premières indiquées ci-dessous):

210	210	200	200	190	190	180	180	180	210
Entrée ----- tête filière									

25 Ces températures plus élevées qu'en mélangeur interne, sont nécessaires du fait du temps de séjour plus court de la matière dans l'extrudeuse et du travail moins intense qu'en mélangeur interne. Elles correspondent à celles habituellement utilisées dans ces appareils pour
30 les compositions de polymères.

Exemple 1 :

Cet exemple concerne la préparation de compositions de polymères à base de SBS. Pour chacune de ces compositions, les quantités respectives de SBS, de
5 constituant (b), d'additifs et d'agent de réticulation ont été précisées dans le tableau I suivant. Dans un premier temps les différents polymères, charges et additifs sont introduits dans le fourreau de l'extrudeuse, après un préchauffage à 100°C.

10 Une fois l'homogénéité du mélange assurée, l'agent de réticulation, en ce cas un peroxyde, est introduit dans le fourreau de la machine par une ouverture latérale, les débit et profil de température étant tels qu'indiqués ci-dessus.

15 Les propriétés mécaniques des compositions résultantes ont été étudiées, notamment en termes de dureté, de dureté (Shore A), de résistance à la rupture, d'allongement à la rupture et de résistance au déchirement. De même, la déformation rémanente à la compression
20 a été évaluée à 70° et 100°C. Les résultats obtenus ont été rapportés dans le tableau II.

TABLEAU I

Ingrédients	Composition				
	A	B	C	D	E
SBS sec ⁽¹⁾	-	30	30	-	15
SBS étendu à l'huile ⁽²⁾	30	-	-	40	15
PPH ⁽³⁾	15	30	15	15	20
EPDM ⁽⁴⁾	55	40	55	45	50
HUILE PARAFFINIQUE ⁽⁵⁾	60	50	75	65	55
PEROXYDE ⁽⁶⁾	0,8	0,7	0,8	0,7	0,75
<p>⁽¹⁾ SBS à structure étoilée, haut poids moléculaire;</p> <p>⁽²⁾ SBS à structure étoilée, haut poids moléculaire étendu avec 50 pcc d'huile naphténique;</p> <p>⁽³⁾ Polypropylène homopolymère MFI 12;</p> <p>⁽⁴⁾ EPDM à structure séquencée, haut pourcentage d'éthylène, haute insaturation, haute viscosité;</p> <p>⁽⁵⁾ Huile paraffinique : point d'aniline 108°C; viscosité à 50°C (cSt) : 20; point d'éclair : 210°C;</p> <p>⁽⁶⁾ 2,5-diméthyl-2,5-bis(tert-butylperoxy) hexane</p>					

Propriétés	Composition				
	A	B	C	D	E
Densité.....	0,89	0.90	0.90	0.89	0.89
Dureté (Shore A).....	50-55	70-75	45-50	45-50	60-65
Résistance à la rupture (daN.cm ⁻³).....	55-60	75-80	40-45	40-45	60-65
Allongement à la rupture (%).....	500-550	380-420	360-400	400-450	370-410
Résistance au déchirement (daN.cm1).....	17-19	24-26	14-16	13-14	20-22
DRC ⁽⁷⁾ 22 h à 70° C.....	85.5	85	87	84.5	85
- avant réticulation (%)	25	34.5	38.5	35	32.5
- après réticulation (%)	26	35	40	36	29
DRC 22 h à 100°C (après réticulation).....					
Mélange injectable.....	oui	oui	oui	oui	oui
Mélange extrudable.....	oui	oui	oui	oui	oui
⁽⁷⁾ DRC : déformation rémanente à la compression					

TABLEAU II

Exemple 2 :

Cet exemple concerne la préparation de compositions à base de SEBS. En utilisant le même mode opératoire qu'à l'exemple 1, on prépare de même les
5 compositions F à J suivantes :

TABLEAU III

Ingrédients	Composition					
	F	G	H	I	J	
SEBS ⁽¹⁾	40	30	40	40	40	
EPDM ⁽²⁾	35	45	40	40	32,5	
PE bd linéaire ⁽³⁾	25	25	-	20	27,5	
PE hd ⁽⁴⁾	-	-	20	-	-	
HUILE PARAFFINIQUE ⁽⁵⁾	65	85	75	75	85	
Carbonate de calcium ⁽⁶⁾	-	-	-	30	-	
Silice précipitée ⁽⁷⁾	-	-	-	5	-	
PEROXYDE ⁽⁸⁾	0,65	0,75	0,7	0,7	0,65	

⁽¹⁾ SEBS linéaire, haut poids moléculaire;

⁽²⁾ Grade à structure séquencée, haut pourcentage d'éthylène, haute insaturation, haute viscosité;

⁽³⁾ PE bd linéaire : comonomère butène - masse volumique: 0.935 - MFI 5;

⁽⁴⁾ PE hd de masse volumique : 0.960 - MFI : 7;

⁽⁵⁾ Huile paraffinique : point d'aniline 108°C;
viscosité à 50°C (cSt) : 20;
point d'éclair : 210°C;

⁽⁶⁾ Calcite broyée, coupe 4 µm;

⁽⁷⁾ Silice précipitée de surface BET 210 m² g⁻¹

⁽⁸⁾ 2,5-diméthyl-2,5-bis(tert-butylpéroxy)hexane

Propriétés	Composition				
	F	G	H	I	J
Densité.....	0,89	0.89	0.89	0.99	0.89
Dureté (Shore A).....	60-55	55-50	60-55	55-50	55-50
Résistance à la rupture (daN.cm ²).....	80-85	65-70	60-65	70-75	65-70
Allongement à la rupture (%).....	650-700	730-780	600-650	700-750	700-750
Résistance au déchirement (daN.cm-1).....	22-24	17-19	22-25	18-20	20-22
DRC 22 h à 70° C.....	35				
- avant réticulation (%)	27	35	38	52.5	35.5
- après réticulation (%)		28.5	31	32	30
DRC 22 h à 100°C.....	38				
- avant réticulation (%)	29,5	58.5	43,5	57	41
- après réticulation (%)		46.5	35	34	39
Mélange injectable.....	oui	oui	oui	oui	oui
Mélange extrudable.....	oui	oui	oui	oui	oui

TABLEAU IV

Il résulte de ces exemples que, suite à l'étape de réticulation, les compositions thermoplastiques A à J de l'invention présentent une DRC à 70°C inférieure à 40% et une DRC à 100°C inférieure à 50%, ce
5 qui correspond à une amélioration de la DRC à 70°C d'au moins 50% pour les compositions à base de SBS, et plus généralement à une amélioration de la DRC de 18 à 80%.

REVENDICATIONS

- 1 - Composition thermoplastique présentant une excellente résistance à la déformation à température élevée, caractérisée en ce qu'elle est préparée par
- 5 réticulation dynamique partielle d'un mélange homogène comprenant (a) un copolymère séquencé styrène-butadiène-styrène (SBS) ou un copolymère styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS) et (b) un ou plusieurs polymères choisis parmi les homopolymères oléfiniques, les homopolymères
- 10 oléfiniques modifiés, les copolymères à base d'oléfines, les polychloroprènes, les polyacryliques, les copolymères butadiène-acrylonitrile et leurs dérivés, ladite réticulation étant réalisée en présence d'un ou plusieurs agents de réticulation.
- 15 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que lesdits homopolymères oléfiniques sont choisis parmi les polyméthylpentènes, les homopolypropylènes, les polyéthylènes haute et basse densité, les polybutènes et les polyisobutylènes.
- 20 3 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que lesdits polymères oléfiniques modifiés sont choisis parmi les polyéthylènes chlorés et chlorosulfonés.
- 25 4 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que lesdits copolymères à base d'oléfines sont choisis parmi les copolymères du propylène et notamment les copolymères éthylène-propylène et les copolymères éthylène-propylène-diène monomère, les copolymères éthylène-acrylate de butyle, les copolymères
- 30 éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères éthylène

acrylate de méthyle, les copolymères éthylène-acétate de vinyle, les copolymères isoprène-isobutylène, les copolymères isoprène-isobutylène chlorés et les copolymères isoprène-isobutylène bromés.

5 5 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que lesdits agents de réticulation sont choisis parmi les peroxydes, le soufre, les donneurs de soufre, les résines formophénoliques, les quinones, les composés azoïques et leurs dérivés.

10 6 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 10% de phase non réticulée.

15 7 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'ingrédient (a) est un copolymère SBS et en ce que le pourcentage de phase non réticulée de la composition est compris entre 15 et 30%.

20 8 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'ingrédient (a) est un copolymère SEBS et en ce que le pourcentage de phase non réticulée de la composition est compris entre 30 et 60%.

25 9 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'avant réticulation le rapport massique du constituant (b) au constituant (a) est compris entre 55/45 et 75/25, notamment entre 60/40 et 70/30.

10 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa déformation rémanente à la compression à 70°C est inférieure à 50%.

30 11 - Procédé pour la préparation d'une composition thermoplastique présentant une excellente

résistance à la déformation à température élevée, caractérisé en ce qu'il comprend la réticulation dynamique partielle d'un mélange homogène comprenant (a) un copolymère séquencé SBS ou SEBS et (b) un ou plusieurs polymères choisis parmi les homopolymères oléfiniques, les homopolymères oléfiniques modifiés, les copolymères à base d'oléfines, les polychloroprènes, les polyacryliques, les copolymères butadiène-acrylonitrile, et leurs dérivés, ladite réticulation étant réalisée en présence d'un ou plusieurs agents de réticulation.

12 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est un peroxyde, l'étape de réticulation étant effectuée à une température comprise entre 150 et 250°C pendant un temps compris entre 1 et 10 minutes.

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE

N° d'enregistrement
national

de la

PRELIMINAIRE

PROPRIETE INDUSTRIELLE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 509926
FR 9501454

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 634 453 (MITSUI PETROCHEMICAL IND.) * page 7, ligne 51 - ligne 52; revendication 1; exemples 5,22,26 * * page 12, ligne 23 - ligne 30 * ---	1,2,4-12
X	EP-A-0 433 210 (REPSOL QUIMICA S.A.) * page 2, ligne 23 - ligne 28; revendications * * page 2, ligne 50 - ligne 51 * ---	1,4-6, 10-12
X	US-A-5 093 423 (BAYAN ET AL.) * revendications; tableau I * ---	1,2,5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16 no. 126 (C-923) & JP-A-03 292342 (SUMITOMO CHEM. CO. LTD) 24 Décembre 1991, * abrégé * ---	1,2,4-6, 11,12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8541 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 85-252597 'HIGH MOLECULAR WEIGHT SHEET MATERIAL ... & JP-A-60 166 339 (MITSUBISHI PETROCH. K.K.) , 29 Août 1985 * abrégé * ---	1
A	EP-A-0 324 278 (NIPPON PETROCHEMICALS CO.) -----	1,5

Date d'achèvement de la recherche	Examineur
4 Août 1995	Loiselet-Taisne, S

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général	D : cité dans la demande
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons
P : document intercalaire
	& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)